

Die Abscheidung von Titan

durch Elektrolyse in geschmolzenen Salzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

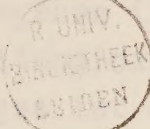
der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München



vorgelegt

von

Erwin Rossberger

aus

Waldmünchen

_____ Juni 1958

1. Berichterstatter: Prof. Dr. P. D r o s s b a c h

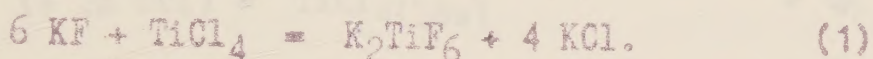
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. S c h w a b

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 1958

Kurzfassung.

1) Ausgangsstoffe für die Titanelektrolyse.

Das Titan-Tetrachlorid, welches aus TiO_2 durch Umsatz mit Chlor und Kohle leicht zugänglich ist, wird meist als technisch günstiges Ausgangsmaterial für die elektrolytische Abscheidung von Titan verwendet (1-8). In Alkali- oder Erdalkalichloriden als Trägersalzen ist die Elektrolyse von $TiCl_4$ nur dann möglich, wenn man es unter Reduktion zur 3- oder 2-wertigen Stufe darin fixiert. In Trägerschmelzen, welche Alkalifluoride enthalten, ist es jedoch ohne Reduktion löslich, wobei sich Alkalifluorotitanate bilden, entsprechend der Gleichung



Eine technische Elektrolyse von Kaliumtitanfluorid - oder allgemein von Alkalifluorotitanaten - kann also ebenfalls von Titan-Tetrachlorid ausgehen (9-12).

Die Verwendung von Titandioxyd (13-15) als Ausgangsmaterial für die Elektrolyse ist dagegen - nach den bisherigen Ergebnissen - nicht empfehlenswert. M.E.SIBERT und Mitarbeiter (15) gingen von TiO aus, woraus sie elektrolytisch Ti-Metall erhielten. Das TiO_2 ist hierfür wegen seiner Schwerlöslichkeit in Chloridbädern nicht geeignet. Leicht löslich ist aber TiO_2 in geschmolzenen Alkali-Fluoriden und Alkali-Fluorotitanaten, wobei man nach röntgenographischen Untersuchungen die Bildung von Alkali-Oxyfluorotitanatennannehmen kann, entsprechend dem Schema



Man erhält zwar bei der Elektrolyse dieser "Oxyfluoride" in Chloridbädern metallisches Titan; die Haftfestigkeit des Kathodenproduktes am Grundmetall ist jedoch gering und damit seine Isolierung meist nicht möglich.

Es wurde auch versucht, nach dem Vorbild der Aluminium-

Digitized by the Internet Archive
in 2026

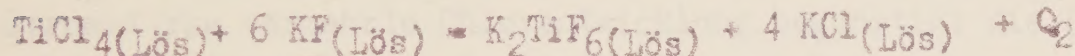
darstellung TiO_2 nach Lösen in geschmolzenem Kaliumtitanfluorid elektrolytisch zu zerlegen. Überraschenderweise wurde aber dabei in dem untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich kein metallisches Titan erhalten, sondern violette, glänzende Nadeln; die röntgenographische und chemische Analyse erwiesen sie als fast reinen Rutil - also einen Nicht- oder Halbleiter.

2) Bestimmung der Bildungswärme von Kaliumtitanfluorid.

Um die Reaktionsmöglichkeiten des K_2TiF_6 thermodynamisch beurteilen zu können, wurde seine Bildungswärme bestimmt; und zwar aus der Wärmetönung Q der Reaktion



Die Messung von Q erfolgte mit Hilfe folgender Einzelsätze:



Für die Bildungswärme von K_2TiF_6 wurde danach ein Wert von 705 kcal/Mol erhalten. Weiterhin ergeben sich daraus ca. 65 kcal für die Komplexbildung von K_2TiF_6 aus $\text{TiF}_4 + 2 \text{KF}$. In geschmolzenem Zustand kann folglich aus Kaliumtitanfluorid TiF_4 nicht in bedeutender Menge entstehen; es ist hierbei sein Zerfall in Ionen vorwiegend, entsprechend



3) Elektrolysen.

Durch Messung der Polarisationsspannung P (10, 16) wurde festgestellt, daß die Ti-Abscheidung bei niedrigen Stromdichten und kleinen Konzentrationen an K_2TiF_6 erst dann beginnt, wenn die dreiwertige Stufe durchlaufen ist, für welche P ca. 1,8 Volt (bei 1000°K) beträgt. Bei höheren Konzentrationen und Stromdichten ist die direkte Entladung

von Ti(IV) zu Ti vorwiegend der potentialbestimmende Vorgang ($P = \text{ca. } 2,4 \text{ Volt, } 1000^\circ\text{K}$).

Jedoch ist in einem gewissen Maße auch die chemische Bildung von Ti(III) entsprechend der folgenden Gleichung anzunehmen:



Auch das Ansteigen der Stromausbeute α (von 74 auf 90%) mit der Stromdichte i - bei den Versuchen mit niedrigen K_2TiF_6 -Konzentrationen - weist darauf hin, wenn man annimmt, daß mit steigendem i der Anteil Ti(III) wegen der geringen Geschwindigkeit der Reaktion (5) immer geringer wird und damit an der Anode Stromausbeuteverluste durch Oxydation zu Ti(IV) entsprechend zurücktreten. Bei höheren Konzentrationen an K_2TiF_6 sinkt jedoch die Stromausbeute α mit steigendem i (von etwa 60 auf 40%); eine höhere $(\text{TiF}_6)^{2-}$ -Konzentration hat nach Gl.(5) eine verstärkte $(\text{TiF}_6)^{3-}$ -Bildung zur Folge. Die durch eine Steigerung der Stromstärke vermehrte Chlorentwicklung begünstigt die Konvektion und verringert damit die Stromausbeute.

Die Elektrolysen von reinem, geschmolzenen K_2TiF_6 zeigen einen ganz anderen Verlauf als bei Mischung mit Alkalichloriden. Es treten zwei Werte der Polarisationsspannung ausgeprägter hervor, nämlich bei 2,3 und bei 3,3 bis 3,5 Volt; diese können thermodynamisch den Prozessen Ti(IV) zu Ti(III) bzw. Ti(IV) zu Ti(II) zugeordnet werden. Wegen des Auftretens des Anodeneffektes ist hierbei die Elektrolyse nur mit relativ niedrigen anodischen Stromdichten möglich.

4) Die Kathodenprodukte.

Als Kathode wurde in den meisten Fällen ein Molybdänstab von 6 mm $\varnothing$ verwendet. Auffallend ist die inhomogene Struktur der kathodischen Abscheidungen. Bei den Elektrolysen in Chlorid-Bädern besteht sie aus zwei, meist scharf voneinander unterscheidbaren "Zonen", von denen die äußere wesentlich salzreicher und damit Titan-ärmer ist. Das Titan-

metall konnte aus den Kathodenprodukten mit einer Reinheit von 93 - 98 % isoliert werden; als Verunreinigungen wurden normalerweise 1-4% Kohlenstoff - zum Teil als TiC - und 0,5-3% Sauerstoff festgestellt. Wird als Kathode ein Kohlestab benutzt, so ist naturgemäß der C-Gehalt des Titans noch größer.

Bei den Elektrolysen von reinem K_2TiF_6 enthält die nußförmige Abscheidung im Innern Ti mit Kaliumtitanfluorid und außen eine dünne, violette Schicht. Diese dürfte nach röntgen-kristallographischen Untersuchungen hauptsächlich aus K_3TiF_6 bestehen. WURM, GRAVEL und POTVIN (12) konnten dieses und die analogen Verbindungen Na_3TiF_6 bzw. K_2NaTiF_6 bei den Elektrolysen von Alkali-Fluorotitanaten in Alkalichloridschmelzen isolieren.

5) Elektrodenprozesse.

Eine relativ einfache und zuverlässige Bestimmung der Gleichgewichtswerte der Polarisationsspannung ergab die Auswertung photographisch registrierter Abschaltkurven, welche mit Hilfe eines Kathodenstrahloszillographen erhalten worden waren. Die hierbei erhaltenen Werte stimmen befriedigend überein mit den analogen Zersetzungsspannungen, die man durch Extrapolation von Polarisationsspannungs-Stromdichte-Kurven auf $i=0$ erhält.

Für die Elektrolysen von Alkali-Fluorotitanaten in Chloridbädern hat man - niedrige kathodische Stromdichten und damit potentialbestimmendes Auftreten von Ti(III) vorausgesetzt - folgenden Kathodenprozeß anzunehmen:



Mit steigender Stromdichte wird daneben immer mehr die direkte Entladung zu Ti-Metall potentialbestimmend, wobei als Primärprozeß die depolarisierte Alkalimetall-Abscheidung vorherrscht.

Literaturübersicht.

- (1) W.J.Kroll, Transact.Electrochem.Soc. 78, 161 (1940)
- (2) Shawining an Water & Power Co.
Brit. 678, 807 Sept.10 (1952)
- (3) Dissertation H.J.Hein, TH Hannover (1955)
- (4) Ti-Co. Inc.Brit. 682, 919 Nov.19 (1952)
- (5) G.D.B.Cordner, H.W.Worner,
Australien J.Applied Sci. 2, 358-67 (1951)
- (6) Shinko Okada, Mokoto Kawane, M.Thakahasi,
Bull.Eng.Research Inst., Kyoto Univ.6, 57-60 (1954)
- (7) M.B.Alpert, F.J.Schultz, W.F.Sullivan,
J.Electrochem.Soc. 104, 555 (1957)
- (8) P.Drossbach, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.
physik.Chem. 59, 512 (1955)
- (9) M.A.Steinberg, S.S.Carlton, M.E.Sibert, E.Wainer,
J.Electrochem.Soc. 102, 332 (1955)
- (10) P.Drossbach, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.
physik.Chem. 57, 548 (1953)
- (11) P.Drossbach, E.Rossberger, Z.Elektrochem.,
Ber.Bunsenges.physik.Chem. 60, 470 (1956)
- (12) J.G.Murn, Gravel, Potvin,
J.Electrochem.Soc. 104, 301 (1957)
- (13) G.Sydney Hill, Brit. 713, 446 (1954)
- (14) Ind.Pat. 56524 (Zentralblatt 1955, S.6105)
- (15) M.E.Sibert, H.Mc.Kenna, M.A.Steinberg,
J.Elektrochem.Soc. 102, 252 (1952)
- (16) P.Drossbach, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.
physik.Chem. 56, 23 (1952)

Lebenslauf.

Am 12. Mai 1925 wurde ich zu Höll bei Waldmünchen als Sohn des O.Zollsekretärs a.D. Josef Rossberger geboren. Ich besuchte die Volksschule von 1931-35 in Schwandorf, die 5.Klasse in Amberg und anschließend das dortige humanistische Gymnasium, das ich 1944 mit dem Reifezeugnis verließ.

Mit dem Sommersemester 1947 begann ich an der Hochschule in Regensburg das Studium der Chemie. Nach dem Vordiplom (Mai 1950) war ich 1 Jahr als Werkstudent vom Studium beurlaubt. Im Juli 1953 legte ich an der Universität München die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Als Diplomarbeit untersuchte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Drossbach "Die Elektrolyse von Kaliumtitanfluorid in geschmolzenen Salzen". Ihre Fortführung ist die vorliegende Dissertation.

